

PRODUCTION OF THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP7166026
Publication date: 1995-06-27
Inventor(s): MOROKUMA HIROSHI
Applicant(s): NIPPON G II PLAST KK
Requested Patent: JP7166026
Application Number: JP19930341460 19931210
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L53/02; C08L71/12
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To produce a composition improved in compatibility and impact resistance by melt-kneading a polyphenylene ether resin and a specified block copolymer, adding a polyolefin to the mixture and melt-kneading the resulting mixture.

CONSTITUTION: 95-5 pts.wt. mixture of 10-100 pts.wt. polyphenylene ether resin with 90-0 pt.wt. styrene resin and 5-95 pts.wt. block copolymer composed of a block X comprising a vinyl aromatic compound polymer of a number-average molecular weight of 3000 or above and a block Y comprising a hydrogenated conjugated diene polymer of a number-average molecular weight of 10000 or above are fed to the first feed inlet of an extruder, and melt-kneaded at 200-330 deg.C and at a revolution speed of screw of 100-450rpm to obtain a mixture. 1-30 pts.wt. polyolefin resin is fed to the second feed inlet situated downstream of the first feed inlet, and mixed with 100 pts.wt. above mixture, and the resulting mixture is melt-kneaded at 200-300 deg.C and at a revolution speed of screw of 100-450rpm.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-166026

(43)公開日 平成7年(1995)6月27日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 L 53/02
71/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

LLY
LQP

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-341460

(22)出願日

平成5年(1993)12月10日

(71)出願人 390000103

日本ジーイープラスチックス株式会社
東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号

(72)発明者 諸隈 寛

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイ
ープラスチックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 松井 光夫

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ポリフェニレンエーテル (PPE) 系樹脂と
ポリオレフィン系樹脂との相溶性が良好で、しかも耐衝
撃性等の機械的特性に優れた樹脂組成物の製造方法を提
供する。

【構成】 (A) PPE系樹脂またはこれとスチレン系
樹脂、(B) ポリオレフィン系樹脂、および(C) ビニ
ル芳香族化合物の重合体から成るブロックXおよび共役
ジエンの重合体から成り水素添加されたブロックYを有
するブロック共重合体を含む樹脂組成物の製造方法。ま
ず、成分(A) および成分(C) を溶融混練して溶融混
練物を得、次いで成分(B) を該溶融混練物に添加し、
再度溶融混練する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂またはこれとスチレン系樹脂、(B) ポリオレフィン系樹脂、ならびに(C) ビニル芳香族化合物の重合体から成るブロックXおよび少なくとも1種の共役ジエンの重合体から成り水素添加されたブロックYを有するブロック共重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、まず、成分(A)および成分(C)を溶融混練して溶融混練物を得、次いで成分(B)を該溶融混練物に添加し、再度溶融混練することを特徴とする方法。

【請求項2】 溶融混練を押出機で行い、該押出機は原料の流れ方向に対して上流に第1原料供給口およびそれより下流に第2原料供給口を有し、該第1原料供給口から、成分(A)および(C)を供給し、第2原料供給口から成分(B)を供給する請求項1記載の方法。

【請求項3】 成分(A)95～5重量部に対して(B)5～95重量部、かつ成分(A)および(B)の合計100重量部に対して(C)1～30重量部を配合する請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 成分(C)のブロックXにおけるビニル芳香族化合物がスチレンである請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 成分(C)のブロックYにおける共役ジエンがイソブレンおよび/またはブタジエンである請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリフェニレンエーテル(以下、PPEと称することがある)系樹脂およびポリオレフィン系樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】 PPE系樹脂は、優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性を示すエンジニアリングプラスチックスであるが、耐溶剤性、流動性に劣るという欠点を有する。したがって、その耐溶剤性、流動性、さらに成形性を改良するために、PPE系樹脂に安価なポリオレフィンをブレンドする試みが過去に多く行われてきた。両樹脂の相溶化剤として、スチレン・水素添加ポリブタジエンジブロックコポリマー(SEB)、スチレン・水素添加ポリブタジエントリブロックコポリマー(SEBS)、スチレン・水素添加ポリイソブレンジブロックコポリマー(SEP)、スチレン・水素添加ポリイソブレントリブロックコポリマー(SEPS)等を添加することが提唱されている。その代表的なものに、米国ゼネラルエレクトリック(GE)社より出願された特開昭54-88960号公報、欧州GE社より出願された特開昭53-71158号公報をはじめ、特開平5-179078号公報、特開平2-92957号公報等がある。

【0003】 しかしながら、これらSEB、SEBS、

SEP、SEPS等を相溶化剤としても、その相溶化効果は不十分であって、射出成形において大型金型を使用したり、射出速度を速くするとデラミネーション(層状剥離)現象が発生してしまうなど外観上の問題点が生じている。

【0004】 そこで本発明は、PPEとポリオレフィンの相溶性が良好で、しかも耐衝撃性等に優れた樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

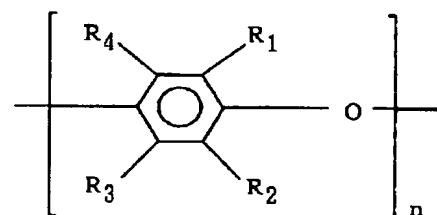
【課題を解決するための手段】 本発明者は、PPEとポリオレフィンの相溶化剤として、スチレン・共役ジエン系ブロック共重合体を使用して樹脂組成物を製造する際に、PPEを相溶化剤と共に溶融混練した後、ポリオレフィンを加えて再度溶融混練するという2段階の溶融混練方法で行うと、相溶性に優れ、かつ耐衝撃性が向上された樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

【0006】 すなわち本発明は、(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂またはこれとスチレン系樹脂、(B) ポリオレフィン系樹脂、ならびに(C) ビニル芳香族化合物の重合体から成るブロックXおよび少なくとも1種の共役ジエンの重合体から成り水素添加されたブロックYを有するブロック共重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、まず、成分(A)および成分(C)を溶融混練して溶融混練物を得、次いで成分(B)を該溶融混練物に添加し、再度溶融混練することを特徴とする方法を提供する。

【0007】 本発明で使用するPPE系樹脂は、例えば一般式(化1)：

【0008】

【化1】



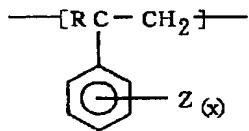
(上記式中、R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基およびハロゲン原子とフェニル環との間に少くとも2個の炭素原子を有するハロアルキル基またはハロアルコキシ基で第3級α-炭素を含まないものから選ばれた一価置換基を表し、nは重合度を表わす整数である)で示される重合体の総称であり、上記一般式で示される重合体の1種単独であっても、また2種以上が組合された共重合体であってもよい。好ましい具体例ではR₁およびR₂が炭素原子数1～4のアルキル基であり、R₃およびR₄が水素原子もしくは炭素原子数1～4のアルキル基である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェ

ニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテルなど、またこれらPPEの酸、エポキシ、アミンなどによる変性品等が挙げられる。またPPE共重合体としては上記ポリフェニレンエーテル繰返し単位中にアルキル三置換フェノール例えば2,3,6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を挙げることができる。またこれらのPPEに、スチレン系化合物がグラフトした共重合体であつてもよい。スチレン系化合物グラフト化ポリフェニレンエーテルとしては上記PPEにスチレン系化合物として、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどをグラフト重合して得られる共重合体である。

【0009】成分(A)はPPE系樹脂の他に任意的にスチレン系樹脂を含むことができる。スチレン系樹脂はそれ自体公知であり、一般式(化2)：

【0010】

【化2】



(上記式中、Rは水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基であり、Zはハロゲン原子または炭素原子数1~4のアルキル基である置換基を表し、xは0~5の整数である)で示される芳香族ビニル化合物から誘導された繰返し構造単位を、その重合体中に少くとも25重量%以上有するものでなければならない。かかるスチレン系重合体としては、スチレンもしくはその誘導体(例えばp-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等)の単独重合体(酸、エポキシ化合物、アミンなどによる変性品を含む)および、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、EPDM、エチレン-プロピレン共重合体、天然ゴムのようなエラストマー物質を混合あるいはこれらで変性したスチレン系共重合体、さらにはスチレン含有共重合体、例えばスチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN)、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(ABS)を挙げることができる。本発明のために好ましいスチレン系樹脂としては、ホモポリスチレンおよびゴム強化ポリスチレン(HIPS)である。スチレン系樹脂は、好ましくはPPE系樹脂10~100重量部に対して90~0重量部含まれ、さらに好ましくはPPE系樹脂40~100重量部に対して60~0重

量部含まれる。

【0011】成分(B)ポリオレフィン系樹脂自体は公知であり、例えばオレフィン系モノマーの単独重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブチレン等；オレフィン系モノマーを含むコポリマーもしくはターポリマー、例えばエチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー等が挙げられる(酸、エポキシ化合物、アミンなどによる変性品を含む)。本発明に用いるのに適当な他のポリオレフィンは当業者に明らかであろう。好ましくはポリオレフィンは、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレンコポリマー等である。

【0012】上記の成分(A)および(B)は通常、(A)95~5重量部に対して、(B)が5~95重量部の割合で配合される。

【0013】次に、成分(C)は、ビニル芳香族化合物の重合体から成るブロックXおよび共役ジエンの重合体から成るブロックYを有するブロック共重合体である。

ビニル芳香族化合物としては、スチレンもしくはその誘導体(例えばp-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等)が挙げられる。ブロックXとして、これらのホモポリマーもしくはコポリマーが使用でき、好ましくはホモポリマーであり、特に好ましくはポリスチレンである。ビニル芳香族化合物の重合体の数平均分子量は3,000以上であるのが好ましい。

【0014】ブロックYにおける共役ジエンとしては、例えばイソブレン、ブタジエン、クロロブレン、ペンタジエン、ヘキサジエン等の直鎖もしくは分岐状の炭素数4~8の共役ジエンが好ましく使用できる。特に好ましくは、イソブレンおよび/またはブタジエンである。このような共役ジエンの重合体は、ポリイソブレン、ポリブタジエンなどのホモポリマー；イソブレン-ブタジエン共重合体(ランダム、ブロック共重合体を含む)などのコポリマー；ならびに、これらのいずれか2種以上の混合物を包含する。上記の共役ジエンの重合体の数平均分子量は10,000以上であるのが好ましい。

【0015】さらに、ブロックYにおいては、水素添加によって、残留する不飽和結合がブロックYに対して10重量%以下、好ましくは5重量%以下であり、他は飽和されていることが必要である。

【0016】成分(C)ブロック共重合体におけるブロックXとブロックYとの結合形式は特に限定されないが、好ましい結合形式としては、例えばX-Yのジブロック、X-Y-Xのトリブロック等である。

【0017】また成分(C)ブロック共重合体における、上記したブロックXおよびブロックYの比率は、ブロックX 1重量部に対してブロックY 0.1~10重量部の割合であるのが好ましい。

5

【0018】成分(C) ブロック共重合体は、例えばシェル社からクレイトン 1650、1651および1652(ポリスチレン-水素添加ポリブタジエンプロック共重合体)として、クラレ(株)からセプトン1001(ポリスチレン-水素添加ポリイソブレンプロック共重合体)として市販されている。

【0019】成分(C)は、成分(A)および(B)の合計100重量部に対して通常1~3.0重量部、好ましくは4~20重量部添加する。

【0020】本発明の方法は、上記した各成分を次のように段階的に溶融混練することに特徴がある。すなわち、まず、成分(A)および成分(C)を溶融混練して溶融混練物を得、次いで成分(B)を該溶融混練物に添加し、再度溶融混練する。上記のように段階的に溶融混練を行うことができればその装置は特に限定されず、押出機、パンパリーミキサー、ローラー、ニーダー等公知の装置を使用できる。好ましくは押出機を使用する。押出機を用いた本発明の好ましい態様を以下に述べる: 使用する押出機は、原料の流れ方向に対して上流に第1原料供給口、下流に第2原料供給口、さらに下流にバキュウムベントを設けたものが好ましい。さらに、任意的に第2原料供給口の上流にニーディングセクションを設け、第2原料供給口とバキュウムベントとの間にニーディングセクションを設けたものがより好ましい。まず、第1原料供給口から成分(A)および(C)を供給し、溶融混練を行い、かつ、今度は第2原料供給口から成分(B)を供給して前記溶融混練物に加え、再度溶融混練を行う。押出機の設定温度、スクリュー回転数等の条件は慣用の範囲で問題なく、特に限定されないが、通常、温度200~330°Cで、スクリュー回転数100~450 rpmで行う。

【0021】また、上記の成分の他に、その物性を損なわない限りにおいて、その目的に応じて樹脂の混合時、成形時に、慣用の他の添加剤、例えば顔料、染料、補強用充填剤(例えばガラス繊維、ガラスフレーク、マイカ、炭素繊維、各種金属等)、難燃剤、耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良剤、帶電防止剤等を添加することができる。これらの添加の順序は特に限定されず、例えば第1の原料供給口から成分(A)と(C)を添加する際に同時に添加してもよく、また(B)と共に第2の原料供給口から添加してもよい。

【0022】

【実施例】以下の実施例により、本発明をさらに説明する。

【0023】なお、以下の実施例および比較例では、次の化合物を使用した。

(A) PPE系樹脂

固有粘度(クロロホルム中、25°Cで測定)0.48 d1/gのポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、

6

日本ジーイープラスチックス社製(以下、PPEと称する)

(B) ポリオレフィン系樹脂

三井石油化学工業(株)製、J300P(ポリプロピレン)(以下、PPと称する)

(C) ブロック共重合体

シェル社製、クレイトンG-1651(ポリスチレン-水素添加ポリブタジエンプロック共重合体)(以下、SEBSと称する)

任意成分

ヒンダードフェノール安定剤(アデカアーガス製、MARK A0-60)

【0024】

【実施例1~3】原料の流れ方向に対して上流に第1原料供給口および下流に第2原料供給口を有する(第1と第2の原料供給口の間隔は60mmであり、第2の原料供給口とダイとの間隔は約80mmである)2軸押出機(日本製鋼所製、TEX-30)を、設定温度280°C、スクリュー回転数400 rpm、吐出量30kg/時間の条件で使用した。

【0025】まず、表1に示した配合比(重量部)の各成分および任意成分(ヒンダードフェノール安定剤)を、PPを除いて、すべて第1原料供給口からフィードして溶融混練し、これにPPを第2原料供給口からフィードし、さらに溶融混練して、樹脂組成物を得た。

【0026】得られた樹脂組成物を射出成形して試験片を作成し、以下の各試験に供した。結果を表1に示す。

(1) 耐衝撃性試験

厚さ1/8インチの試験片を射出成形機(日本製鋼社製、J40S)を用いて作成し、ASTM D256に従い、ノット付アイソット衝撃強度を測定した。

(2) 耐熱性試験

ASTM D648に従い、荷重4.6kgにて熱変形温度(HDT)を測定した。

(3) 流動性試験

(株)タカラ製のメルトインデクサーを用いて、シリンドー温度280°C、荷重5kgにてメルトインデックス(MI)を測定した。

(4) デラミネーション(層状剥離)評価試験

射出成形機(日本製鋼社製、J40S)を用いて、射出圧100%とし、射出速度を40%より徐々に上げていったときの、成形品表面に層状剥離状態が観察される最低射出速度(%)を評価値とした。

【0027】

【比較例1~3】すべての成分を第1原料供給口からフィードした以外は、実施例1~3と同じ成分を用い、かつ同じ押出機を使用し同じ押し出し条件で溶融混練を行い、樹脂組成物を得た。

【0028】得られた樹脂組成物を実施例1~3と同様に射出成形して試験片を作成し、実施例1~3と同一の

7

8

各試験に供した。結果を表1に示す。

【0029】

*【表1】

表 1

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
成分(重量部)						
(A)PPE	50	63	70	50	63	70
(C)SEBS	10	10	10	10	10	10
(B)PP (第1原料供給口から)	-	-	-	50	27	30
(第2原料供給口から)	50	27	30	-	-	-
評価試験						
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)	18	28	30	12	15.4	18
HDT (°C)	148	156	180	146	158	181
M I (g/10分)	3	1.8	1.0	5	2.0	1.5
デラミネーション評価 (%)	90	80	71	60	60	48

【0030】表1から明らかなように、成分(B)を押出機途中よりフィードした実施例1では耐衝撃性およびデラミネーション評価が高く、比較例1に比べて改善されていることがわかる。すなわち、PPを押出機途中よりフィードすることにより、インパクトモディファイヤーかつ相溶化剤であるSEBSをPPEフェーズまたはPPEとPPの界面近くに効率よく分散でき、相溶性が上がるため、デラミネーション、アイソット衝撃強度が上がるものと推察でき、またPPを押出機下流よりフィードすることにより、PPの280°Cという高温下での

20 熱劣化による分子量低下を最低限に抑えられたため、M I値が低めでアイソット衝撃強度が高くなったと考えられる。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、PPEとポリオレフィンとが非常に良好に相溶化された樹脂組成物を得ることができ、その成形品は層状剥離が少なく、優れた機械的特性、特に優れた耐衝撃性を有する。よって、本発明の方法は工業的に非常に有用である。